

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>G 03 G 5/06  
C 09 B 47/00  
// C 07 D 487/22

識別記号

3 7 1

庁内整理番号

6906-2H  
7537-4H  
8413-4C

④ 公開 平成2年(1990)2月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑥ 発明の名称 電子写真感光体

⑦ 特 願 昭63-189819

⑧ 出 願 昭63(1988)7月29日

⑨ 発 明 者 妹 尾 章 弘 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑩ 発 明 者 井 内 一 史 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑪ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑫ 代 理 人 弁理士 丸 島 儀一

## 明 細 書

## 一般式(Ⅱ)

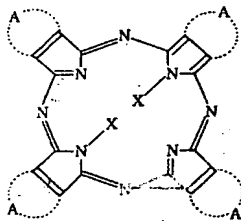
## 1. 発明の名称

電子写真感光体



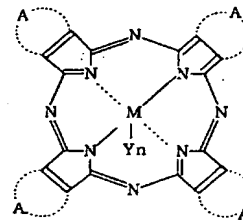
## 2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が

一般式(Ⅰ)



(ただし、式中 X は水素原子、重水素原子またはアルカリ金属原子を表わし、A は置換基を有して

いてもよい  または  を表わす。)   
で示されるテトラアザポルフィリン誘導体、および

(ただし、式中 M はケイ素原子およびアルカリ金属以外の金属原子を表わし、Y はハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基または酸素原子を表わす。また、n は 0、1 または 2 の整数であり、A は一般式(Ⅰ)中の A と同様である。)

で示されるテトラアザポルフィリン金属錯塩誘導体からなる群より選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真感光体に関し、詳しくは特定の構造のテトラアザポルフィリン誘導体およびテトラアザポルフィリン金属錯塩を含有する電子写

真感光体に関する。

〔従来技術〕

電子写真プロセスに用いられる光導電体としてはセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機光導電体が知られている。しかしながらこれらの無機光導電体に比べ、有機光導電体を用いた電子写真感光体は成膜性が良く、塗工によって生産できること、極めて生産性が高く、安価な感光体を提供できる利点を有している。また、使用する染料や顔料等の増感剤の選択により、感色性を自在にコントロールできる等の利点を有し、これまで幅広い検討がなされてきた。

フクロシアニン顔料は熱、光に対して安定で深みのある青色を呈することで知られており、染料としてはもちろん、電子材料や触媒として実用化に耐え得る有機材料として近年注目を集めている。電子写真感光体に関する分野では、フクロシアニン顔料を用いることを提案した米国特許3,816,118号をはじめとして数多くの研究がなされてきた。電子写真感光体に用いられる高感度フクロシアニン

に関する文献としては、バナジルフクロシアニンを用いた特開昭57-146255号公報、ジハロゲノスズフクロシアニンを用いた特開昭62-119547号公報、チタニルオキシフクロシアニンを用いた特開昭59-49544号公報、またフクロシアニン誘導体としてクロロインジウムクロロフクロシアニンを用いた特開昭63-56564号公報やナフクロシアニンを用いた特開昭63-55556号公報などがある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来のフクロシアニン顔料を用いた感光体は、一般に残留電位が高く、繰り返し使用時の電位安定性および感度の点で必ずしも満足のいくものではなく、実用化されているのはごくわずかな材料のみである。したがって本発明の目的はこうした欠点を改善し、実用化に耐える感光体を供給することにある。

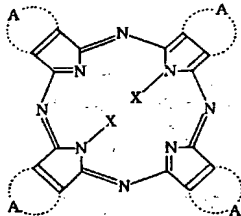
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、検討の結果、特定の構造のテトラアザポルフィリン誘導体またはテトラアザポルフィ



リン金属錯塩誘導体が前述の問題点を解決し、優れた電子写真特性を発現することを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が、

一般式(I)

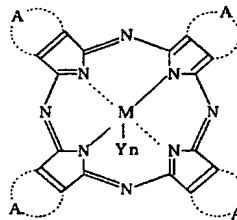


(ただし、式中Xは水素原子、重水素原子またはアルカリ金属原子を表わし、Aは置換基を有して

いてもよい  または  を表わす。)

で示されるテトラアザポルフィリン誘導体、および

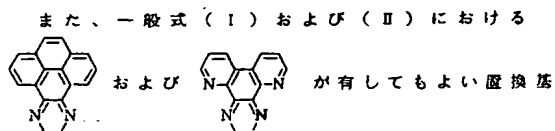
一般式(II)



(ただし、式中Mはケイ素原子およびアルカリ金属以外の金属原子を表わし、Yはハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基または酸素原子を表わす。また、nは0、1または2の整数であり、Aは一般式(I)中のAと同義である。)

で示されるテトラアザポルフィリン金属錯塩誘導体からなる群より選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

上記一般式において、アルカリ金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどを表わす。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素などを表わす。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、ブトキシなどを表わす。



としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素などのハロゲン原子、メチル、エチル、プロピルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシなどのアルコキシ基などが挙げられる。

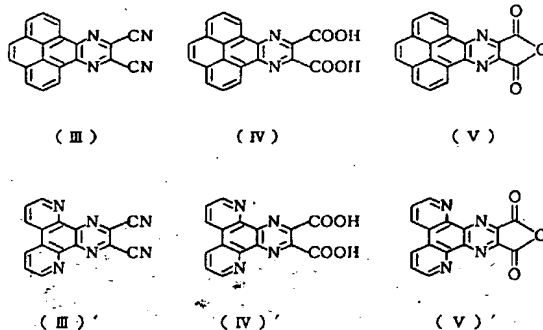
また、Mはケイ素原子およびアルカリ金属以外の金属原子を表わし、具体的には、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、ケイ素、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、テクネチウム、ルテチウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、テルル、バリウム、ハフニウム、タンタル、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、カリウム、鉛、ビスマス、ポロニウム、ランタン、

縮合反応は、有機溶媒を用いる湿式でも、有機溶媒を用いない乾式でもどちらでもよい。湿式縮合反応時に用いる有機溶媒は任意に選択でき、 $\alpha$ -クロロナフタレン、 $\beta$ -クロロナフタレン、 $\alpha$ -ブロモナフタレン、 $\beta$ -ブロモナフタレン、 $\alpha$ -メチルナフタレン、 $\alpha$ -メトキシナフタレン等のナフタレン類、ジフェニルエーテル、3,3'-ジメチルジフェニルエーテル、4,4'-ジクロロジフェニルエーテル等のジフェニルエーテル類、ジフェニルメタン、4,4'-ジメチルジフェニルメタン、3,3'-ジクロロジフェニルメタン等のジフェニルメタン類、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどのベンゼン誘導体、またはエタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどのアルコール類等を用いることが可能である。

さらに、ジシアノキノキサリン誘導体(III)または(III)'の代わりにキノキサリンジカルボン酸体(IV)または(IV)'と尿素、あるいはキノキサリン無水カルボン酸体(V)または(V)'と尿素を

ネオジム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、トリウム、イツテルビウム、ルテチウム、ウランから選ばれた一種である。

本発明に用いられる一般式(I),(II)のテトラアザボルフィリン誘導体およびテトラアザボルフィリン金属錯体誘導体の一般的な製法について述べる。Mの種類によって最適の合成法は異なるが、一般には、ジシアノキノキサリン(III)あるいは(III)'と金属あるいは金属ハロゲン化物から合成できる。



用いることもできる。

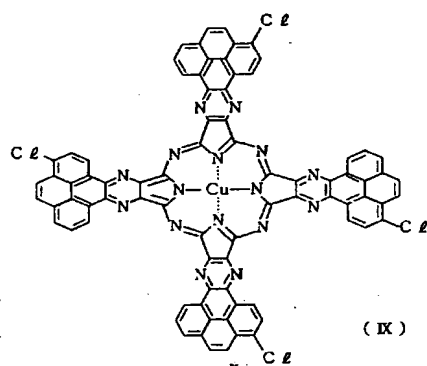
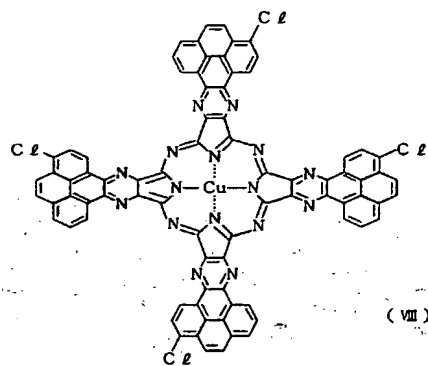
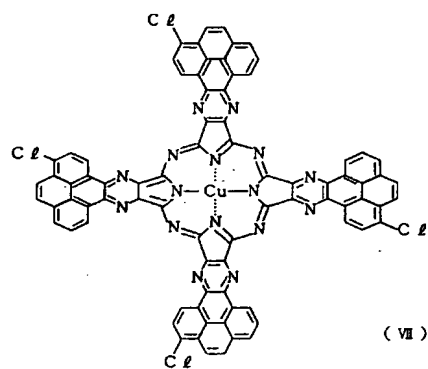
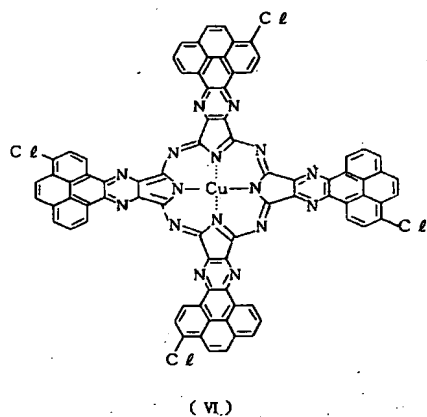
また、他にもリチウム錯体としてから他の金属へ変換する方法等を探ることができる。

得られた顔料は熱水処理され、必要に応じて、酸処理、アルカリ処理、溶剤処理、或いは乾式シリリング処理、湿式シリリング処理される。

溶剤処理、湿式シリリング処理にはベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、キノリン、 $\alpha$ -クロロナフタレン、N-メチルピロリドン等の有機溶剤を単独または2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの処理には顔料の粒径、結晶化度を変化させる効果があると同時に純度の向上にも役立つ。

以下に本発明のテトラアザボルフィリン誘導体およびテトラアザボルフィリン金属錯体誘導体の代表的な例をあげる。

なお、化合物によっては、異性体が存在する。例えば、化合物(Ⅲ)のクロロ置換体と銅粉を用いて反応を行うと、(Ⅵ)、(Ⅶ)、(Ⅷ)、(Ⅸ)の4種の異性体の混合物となる。



以下、このような化合物については異性体のうちの一構造式のみを示す。

(以下省略)

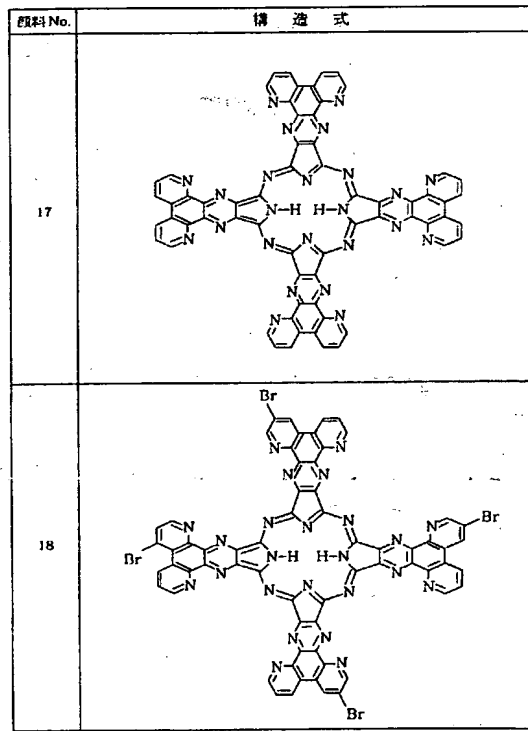
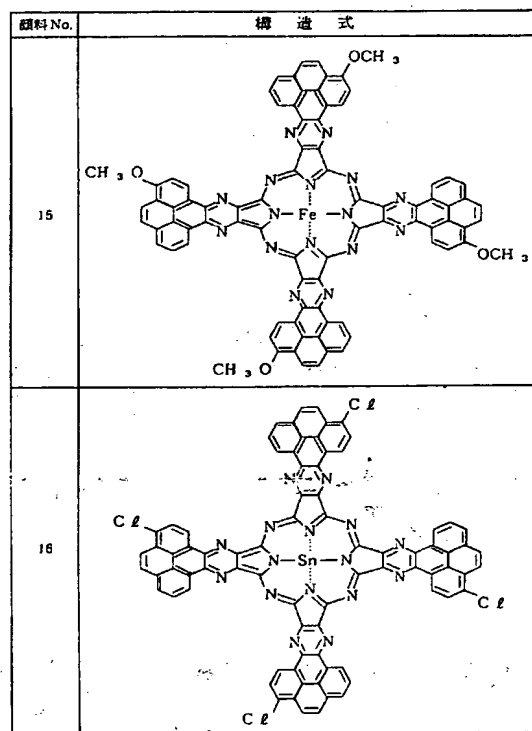
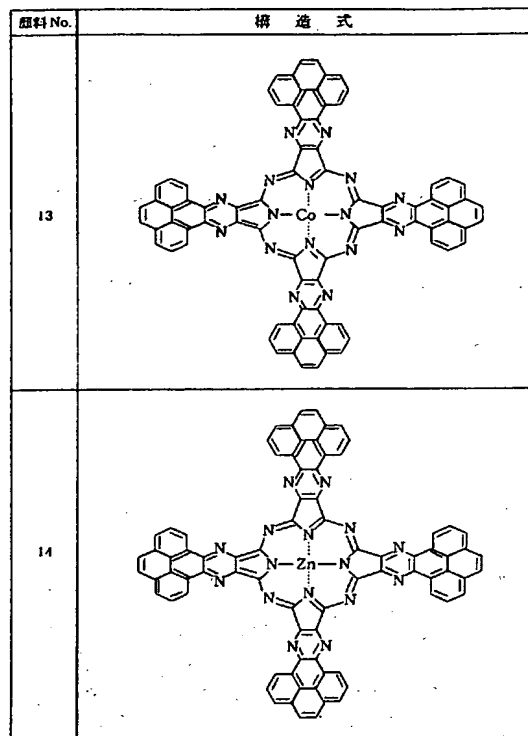
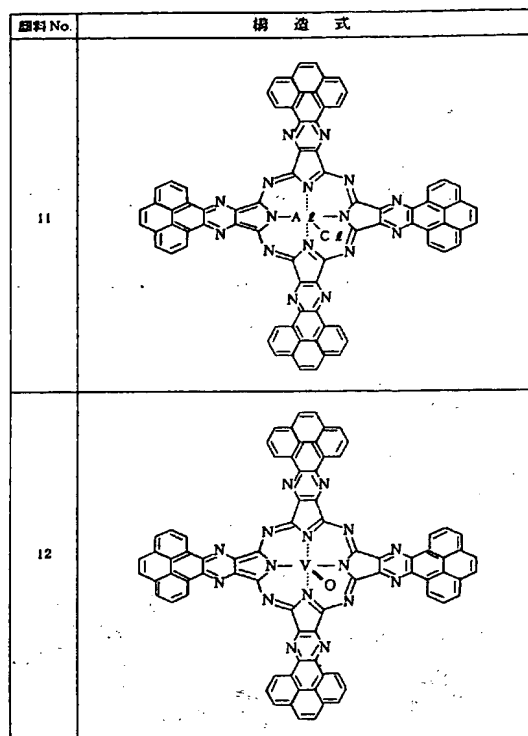
顔料No.	構造式
1	
2	

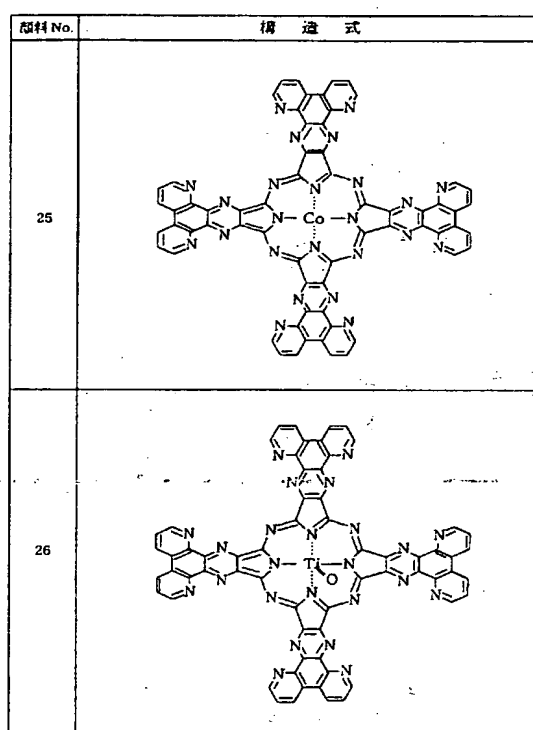
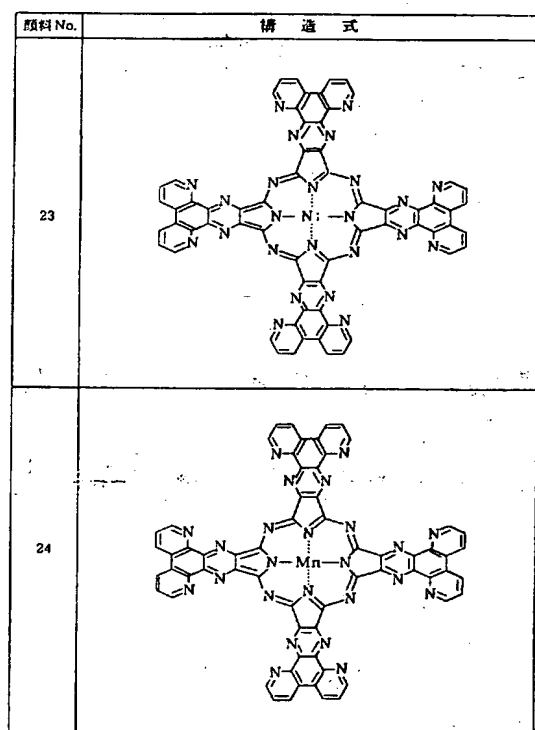
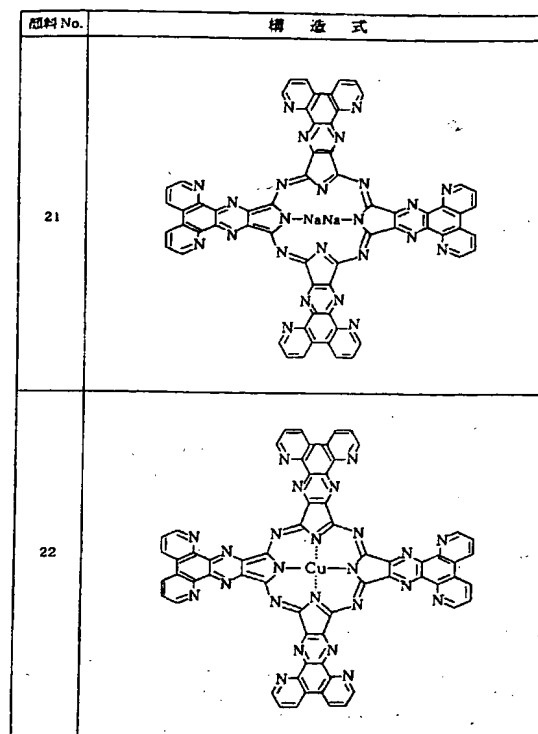
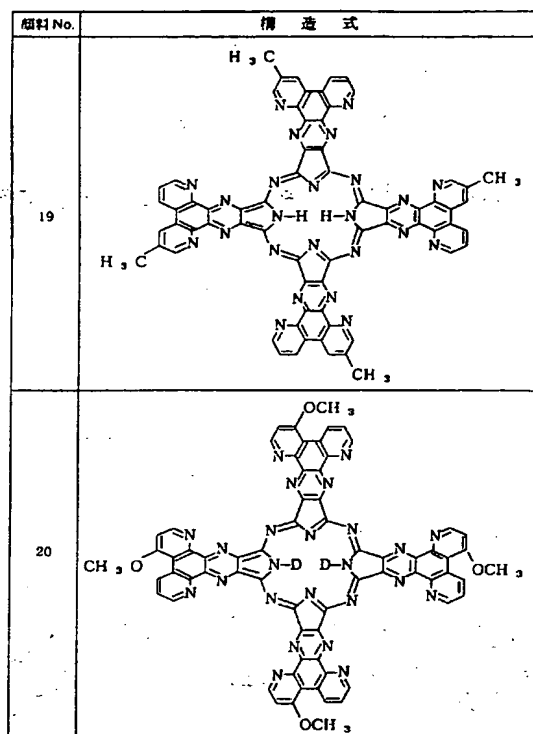
顔料No.	構造式
3	
4	

顔料No.	構造式
5	
6	

顔料No.	構造式
7	
8	

顔料No.	構造式
9	
10	





原料No.	構造式
27	
28	

原料No.	構造式
29	
30	

原料No.	構造式
31	
32	

前述の一般式(I)、または(II)で示される原料を含有する被膜は光導電性を示し、従って電子写真感光体の感光層に用いることができる。

すなわち、本発明では導電性支持体上に一般式(I)、または(II)で示される原料を真空蒸着法により被膜形成するか、あるいは適当なバインダー中に分散含有させて被膜形成することにより電子写真感光体を構成することができる。

本発明の好ましい具体例では、電子写真感光体の感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体における電荷発生層として、前述の光導電性を示す被膜を適用することができる。

電荷発生層は十分な吸光量を得るために、できる限り多くの前述の光導電性を示す化合物を含有し、且つ発生した電荷キャリアの飛程を短くするために薄膜層、例えば5μm以下、好ましくは0.01~1μmの膜厚をもつ薄膜層とすることが好ましい。

電荷発生層は、前述したように例えば一般式(I)、または(II)で示される原料を適当なバインダーに分散させ、これを支持体の上に塗工することに



よって形成でき、また真空蒸着装置により蒸着膜を形成することによって得ることができる。電荷発生層を塗工によって形成する際に用いるバインダーとしては広範な絶縁性樹脂から選択でき、またポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくはポリビニルブチラール、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、80重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。

これらの樹脂を溶解する溶剤は、樹脂の種類によって異なり、また下述の電荷輸送層や下引層を溶解しないものから選択することが好ましい。具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、

また、本発明の電子写真感光体の感光層は周知の増感剤を含んでいてもよい。増感剤としてはクロラニル、フェナンスレンキノンのようなキノン類、或いはケトン類、酸無水物類、アルデヒド類、ジアノ化合物類、フタリド化合物類、シアニン染料、チアジン染料、キノン染料等があげられる。

さらに、本発明の電子写真感光体の感光層は成膜性、可撓性、機械的強度を向上させるために周知の可塑剤を含有していてもよい。可塑剤としてはフタル酸エステル、りん酸エステル、メチルナフタレンなどの芳香族化合物などが挙げられる。

電荷輸送層は導電性支持体よりみて、電荷発生層より上側に位置していてもよくまた導電性支持体と電荷発生層との間に位置していてもよい。

電荷輸送物質としては、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,7-トリニトロ-9-ジシアノメチレンフルオレノンなどのフルオレノン系化合物、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-

ル、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-メトキシ-2-メチル-4-ペンタノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、シクロロエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、マイヤーバーコーティング法などのコーティング法を用いて行うことができる。乾燥は室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は30℃～200℃の温度で5分～2時間の範囲の時間で、静止又は送風下で行うことができる。

エチルカルバゾールなどのカルバゾール系化合物、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N- $\alpha$ -ナフチル-N-フェニルヒドラゾンなどのヒドラゾン系化合物、1-(ピリジル(2))-3-( $\alpha$ -メチル-p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリンなどのピラゾリン系化合物、N-エチル-3( $\alpha$ -フェニルスチリル)カルバゾール、9-p-ジベンジルアミノベンジリデン-9H-フルオレノン、5-p-ジトリルアミノベンジリデン-5H-ジベンゾ[a,d]シクロヘプテンなどのスチリル系化合物、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンズオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)-4-(p-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキサゾールなどのオキサゾール系化合物、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-6-

ージエチルアミノベンゾチアゾールなどのチアゾール系化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフエニル)-フエニルメタンなどのトリアリールメタン系化合物、1,1-ビス(4-N,N-ジエチルアミノ-2-メチルフエニル)ヘプタン、1,1,2,2-テトラキス(4-N,N-ジメチルアミノ-2-メチルフエニル)エタンなどのポリアリールアルカン系化合物などが挙げられる。

これらの有機電荷輸送物質の他に、セレン、セレン-テルルアモルファスシリコン、硫化カドミウムなどの無機材料も用いることができる。

また、これらの電荷輸送物質は、1種または2種以上組合せて用いることができる。

電荷輸送物質に成膜性を有していない時には、適当なバインダーを選択することによって被膜形成できる。

電荷輸送層は、電荷キャリアを輸送できる限界があるので、必要以上に膜厚を厚くすることができない。一般的には5~40 $\mu\text{m}$ であるが、好ましい範囲は15~30 $\mu\text{m}$ である。

ファイリン誘導体およびテトラアザボルファイリン金属錯塩誘導体をバインダーとともに塗工によって被膜形成される。

また、本発明の別の具体例としては前述の一般式(I)または(II)の顔料を電荷輸送物質とともに同一層に含有させた電子写真感光体を挙げることができる。この際、前述の電荷輸送物質の他に、ポリ-N-ビニルカルバゾールとトリニトロフルオレノンからなる電荷移動錯体化合物を用いることができる。この例の電子写真感光体は前述の一般式(I)または(II)の顔料と電荷移動錯体をテトラヒドロフランに溶解されたポリエステルの溶液中に分散させた後、被膜形成させて調製できる。

いずれの感光体においても用いる顔料は一般式(I)または(II)から選ばれる少なくとも一種類の顔料を含有し、その結晶形は非晶質であっても結晶質であってもよい。また必要に応じて光吸収の異なる顔料を組合せて使用し感光体の感度を高めたり、パシクロマチックな感光体を得るなどの目的で一般式(I)、または(II)で示される顔料

導電性支持体は、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレスあるいは導電処理したプラスチックや紙を用いることができ、また、これらに導電性粒子の分散樹脂層を設けたものを用いることもできる。その形状としては、シリンダー、フィルム、シートなどいずれであってもよい。

導電性支持体と感光層の間に、バリアー機能と接合機能をもつ下引層を設けることもできる。下引層の膜厚は、5 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.1~3 $\mu\text{m}$ である。

また、本発明の別の具体例では、前述のカルバゾール系化合物、ヒドラゾン系化合物、ピラゾリン系化合物、スチリル系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物、ポリアリールアルカン系化合物など有機光導電性物質や酸化亜鉛、セレンなどの無機光導電性物質の増感剤として前述の一般式(I)、または(II)の顔料を含有させた感光被膜とすることができる。この感光被膜は、これらの光導電性物質と前述の一般式(I)、(II)のテトラアザボル

を2種類以上組合せたり、または公知の染料、顔料から選ばれた電荷発生物質と組合せて使用することも可能である。

本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザープリンターやCRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター、レーザー製版等の電子写真応用分野にも広く用いることができる。

#### (合成例1)

銅-テトラ-ボルフラジン誘導体の合成  
尿素0.69g(69部)、モリブデン酸アンモン0.03g(3部)を $\alpha$ -クロロナフタレン40g中で130~140 $^{\circ}\text{C}$ に熱する。これに無水キノキサリン酸誘導体1.00g(100部)、モリブデン酸アンモン0.03g(3部)および無水塩化銅0.11g(11部)を少量ずつ加える。さらに温度を上げ、150~160 $^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱攪拌を行った。反応終了後、得られた青緑色固形物を粉砕し、エタノール、熱水、5%水酸化ナトリウム水溶液、5%塩酸水溶液、水の順に洗浄、乾燥した。収量0.325g(28.0%)

## 〔合成例2〕

銅-テトラ-2,3-ピリジノポルフィラジンの合成

尿素0.72g(72部)、モリブデン酸アンモン0.03g(3部)を $\alpha$ -クロロナフタレン40g中で130~140℃に熱した。これに無水キノキサノ酸誘導体および無水塩化第2銅0.11g(11部)を少量ずつ加える。さらに温度を上げ、150~160℃で1時間加熱攪拌を行った。反応終了後、得られた青緑色固形物を粉碎し、エタノール、熱水、5%水酸化ナトリウム水溶液、5%塩酸水溶液、水の順に洗浄し乾燥した。収量0.357g(36.2%)

(以下余白)

乾燥後の膜厚が20 $\mu$ mとなる様にマイヤーバーで塗布し乾燥して電荷輸送層を形成し実施例1の感光体を製造した。顔料(No.2)に代えて第1表に示す他の例示顔料を用い実施例2~16に対応する感光体を全く同様にして製造した。

この様にして製造した電子写真感光体を川口電機御製静電複写紙試験装置 Model SP-428を用いてスタティック方式で-5.5KVでコロナ帯電し暗所で1秒間保持した後照度10 luxで露光し帯電特性を調べた。帯電特性としては表面電位(V<sub>0</sub>)と1秒間暗減衰させた時の電位を1/2に減衰するに必要な露光量(E<sub>1/2</sub>)を測定した。また、露光30秒後の表面電位V<sub>R</sub>も測定した。この結果を第1表に示す。

(以下余白)

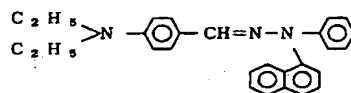
## 〔実施例〕

以下本発明を実施例によって説明する。

## 実施例1

アルミ板上に0.1 $\mu$ mの塩化ビニル-無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体樹脂よりなる下引層を設けた。

次に前記例示の顔料(No.6)5gをシクロヘキサノン95mlにブチラール樹脂(ブチラール化度63モル% 数平均分子量20000)2gを溶かした液に加えサンドミルで20時間分散した。この分散液を先に形成した下引層の上に乾燥後の膜厚が0.5 $\mu$ mとなる様にマイヤーバーで塗布し乾燥して電荷発生層を形成した。次いで構造式



のヒドラゾン化合物5gとポリメチルメタクリレート樹脂(数平均分子量100000)5gをクロロベンゼン7.0mlに溶解し、これを電荷発生層の上に乾

第 1 表

実施例No	顔 料 No	V <sub>0</sub> (-V)	E <sub>1/2</sub> (lux·sec.)	V <sub>R</sub> (-V)
1	6	620	4.8	3
2	7	790	5.9	3
3	8	620	11.2	4
4	9	840	12.3	3
5	10	780	3.3	2
6	11	700	3.7	3
7	12	675	5.9	3
8	13	630	7.6	4
9	22	630	5.9	3
10	23	720	6.2	5
11	24	670	13.2	7
12	25	710	12.5	10
13	26	690	3.4	3
14	27	650	4.1	3
15	28	670	8.4	6
16	29	600	7.8	4

## 実施例 17

顔料 (No. 10) 10g を 80g の濃硫酸に溶解させ、次いで純水 200ml 中に滴下して顔料を再生成させた。速別し、温水、5% 炭酸ナトリウム水溶液、温水の順に洗浄、減圧乾燥して金属光沢のある青色顔料を得た。ここで得られた顔料を実施例 1 の顔料 (No. 6) の代りに用いた他は実施例 1 と全く同様にして対応する感光体を製造し、実施例 1 と同様に評価した。この結果を第 2 表に示す。また、顔料 (No. 26) を用いて同様に感光体を製造し、評価した結果も第 2 表に示す。

第 2 表

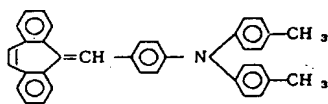
実施例 No.	顔料 No.	$V_0$ (-V)	$E\frac{1}{2}$ (lux·sec.)	$V_R$ (-V)
17	10	780	2.8	3
18	26	700	2.7	3

第 3 表

実施例 No.	顔料 No.	処理溶剤	処理温度 (°C)	処理時間 (時間)	$V_0$ (-V)	$E\frac{1}{2}$ (lux·sec.)	$V_R$ (-V)
19	6	$\alpha$ -クロロナフタレン	100	3	710	4.2	5
20	6	$\alpha$ -クロロナフタレン	150	3	655	3.8	7
21	6	シクロヘキサノン	120	1	690	4.0	6
22	6	シクロヘキサノン	150	1	685	3.9	4
23	22	$\alpha$ -クロロナフタレン	120	1	690	4.8	3
24	22	ODB	150	1	655	4.7	3
25	22	シクロヘキサノン	100	1	710	5.2	4
26	22	シクロヘキサノン	150	3	695	4.5	3

## 実施例 27

顔料 (No. 10) をアルミ基板上に膜厚が 100mg/m<sup>2</sup> となる様に真空蒸着し、電荷発生層を形成した。次いで構造式



## 実施例 18

300ml ビーカー中に粒径 0.3mm のガラスビーズ 100ml を仕込み、顔料 (No. 6) と  $\alpha$ -クロロナフタレン 150ml を加えて 120~150°C で 1~3 時間加熱攪拌処理を行った。室温まで放冷したのちガラスビーズを分離、エタノール、次いで温水で十分に洗浄、乾燥した。こうして得られた顔料を実施例 1 の顔料 (No. 6) に代えて用いた他は実施例 1 と全く同様にして感光体を製造し、実施例 1 と同様に評価した。また、顔料や処理に用いた溶剤、処理温度、処理時間を第 3 表に示すとおりに代えて同様に評価を行った。これらの結果を第 3 表にまとめて示す。また、顔料 (No. 22) を用いて同様に感光体を製造し、同様の評価を行った結果も第 3 表に示す。

(以下空白)

のベンジリデン化合物 5g とビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹脂 (粘度平均分子量 30000) 5g をモノクロルベンゼン 32.5g に溶かした液を電荷発生層の上に乾燥後の膜厚が 20  $\mu$ m となる様に塗布し、電荷輸送層を形成した。こうして製造した感光体の帯電特性を実施例 1 と同様の方法によって測定した。この結果を第 4 表に示す。

第 4 表

実施例 No.	顔料 No.	$V_0$ (-V)	$E\frac{1}{2}$ (lux·sec.)	$V_R$ (-V)
27	10	720	2.9	3
28	26	670	2.6	3

## 実施例 29

実施例 1, 5, 6, 7, 9, 13, 14, 15 に用いた感光体を用い繰り返し使用時の明部電位と暗部電位の変動を測定した。方法としては -5.6KV のコロナ帯電器、露光光学系、現像器、転写帯電器、除電露光光学系およびクリーナーを備えた電子写真複写機のシリンダーに感光体を貼り付けたこの

複写機はシリンダーの駆動に伴い、転写紙上に画像が得られる構成になっている。この複写機を用いて初期の明部電位 ( $V_L$ ) と暗部電位 ( $V_D$ ) をそれぞれ  $-100V$ 、 $-600V$  付近に設定し、5000回使用した後の明部電位 ( $V_L$ )、暗部電位 ( $V_D$ ) を測定した。この結果を第5表に示す。

示されるフタロシアニン顔料を用いた他は実施例1と全く同様に帯電特性を評価した。これらの結果および対応する本発明顔料についての測定結果を第6表に示す。

(以下省略)

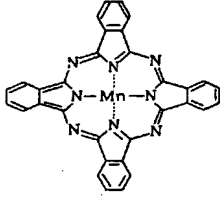
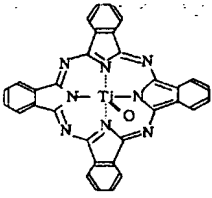
実施例No	顔料No	初 期		5000枚耐久後	
		$V_D (-V)$	$V_L (-V)$	$V_D (-V)$	$V_L (-V)$
29	6	600	100	560	125
30	10	600	100	575	110
31	11	600	100	595	110
32	12	600	100	575	110
33	22	600	100	550	125
34	26	600	100	590	120
35	27	600	100	595	115
36	28	600	100	575	110

第5表の結果より耐久使用時の電位安定性が良好であることが解る。

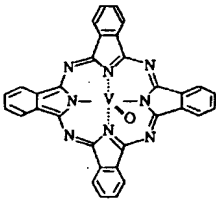
比較例1～3

実施例1の顔料 (No.6) の代りに下記構造式で

第 6 表

実施例、比較例No	顔 料 構 造 式	$V_D (-V)$	$E_{1/2}$ (lux·sec.)	$V_R (-V)$
比較例 1		690	12.0	140
比較例 2		710	3.5	30

第 6 表

実施例、比較例No	顔料構造式	$V_0$ (-V)	$E_{1/2}$ (lux · sec.)	$V_R$ (-V)
比較例 3		680	8.0	40

第6表の結果より、本発明の顔料を用いた電子写真感光体は高感度であり、残留電位の少ない優れたものであることが解る。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明のテトラアザポルフィリン誘導体およびテトラアザポルフィリン金属錯塩誘導体は極めて高感度であり、また繰り返し使用時における電位安定性に優れた電子写真感光体を形成できるものである。

出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 儀 一

